



УДК 544.777

Поведение сшитого полиакриламида в растворах низкомолекулярных электролитов

Кавалерская Н.Е., Ферапонтов Н.Б.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 15.09.2009 г.

Аннотация

Экспериментально изучено взаимодействие полиакриламида (ПААм), сшитого N,N'-метиленабисакриламидом, с водяным паром, водой и водными растворами NaCl, Na₂SO₄, NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄ и сахарозы разных концентраций. Установлена зависимость степени набухания геля полиакриламида от активности воды. Получены кинетические зависимости изменения степени набухания гранул ПААм в растворах сахарозы разных концентраций. Показано, что при одинаковой активности воды сшитый полиакриламид по-разному набухает в растворах разных веществ. Проанализированы возможные причины такого поведения.

Ключевые слова: гель полиакриламида, набухание, кинетика.

The interaction of polyacrylamide cross-linked by N, N'-methylenebisacrylamide (PAAm) with water vapor, water and water solutions of NaCl, Na₂SO₄, NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄ and sucrose of different concentration experimentally has been studied. Dependence of degree of swelling of polyacrylamide gel from activity of water is established. Kinetic dependences of change of degree of swelling of PAAm granules in solutions of sucrose of different concentration are received. It is shown that at identical activity of water cross-linked polyacrylamide differently swells in solutions of different substances. The possible reasons of such behaviour are analysed.

Key words: polyacrylamide gel, swelling, kinetics.

Введение

Сшитый полиакриламид является одним из самых востребованных и широко используемых полимеров. Интерес к нему вызван строением полиакриламида, благодаря которому он проявляет гидрофильность, при этом оставаясь неионогенным полимером. Сшитый ПААм представляет собой полимер, в котором полиакриламидные цепи сшиты N,N-метиленабисакриламидом. В растворах амидная группа проявляет слабоосновные свойства за счет неподеленной пары электронов на атоме азота. Сшитый ПААм, набухший в воде или водном растворе, представляет собой полимерный гель. Образование геля происходит за счет взаимодействия полярной амидной группы, которая остается неионогенной, с растворителем. Свойства этой группы имеют важное прикладное значение, поскольку, входя в состав пептидов и белков-соединений, которые имеют фундаментальное значение для всех известных видов жизни, она вносит значительный вклад в их свойства [1].

ПААм является нетоксичным веществом, поэтому его гель часто используют в медицине в качестве биоматериала и в качестве носителя для лекарственных препаратов.

В концентрированных растворах сильных кислот и гидроксидов щелочных металлов амидные группы могут гидролизироваться [2], однако в растворах других соединений они достаточно устойчивы и не вступают в обменные реакции с растворенными веществами. Несмотря на это степень набухания сшитого ПААм в растворах солей и других соединений может заметно различаться. В работе оптическим методом [3], разработанными для изучения строения и свойств гелей полимеров, было исследовано поведение сшитого полиакриламида в растворах различных низкомолекулярных соединений (НМС). Для экспериментов были взяты НМС, что позволило исследовать влияние различной природы катиона и аниона, а также влияние концентрации раствора на степень набухания геля и количество растворенных веществ в нем.

Эксперимент

Методика получения гранулированного сшитого ПААм

Сшитый гранулированный ПААм получали радикальной сополимеризацией в дисперсионной среде (толуол). Необходимость разработки специальной методики получения сшитого ПААм была связана с тем, что сшитый полиакриламид, имеющийся в продаже, содержит в своем составе высокий процент карбоксильных или иных полярных групп, наличие которых мешало бы выполнению поставленных задач.

Синтез сшитого ПААм с 3% сшивкой (ПААм-3), рассчитанной исходя из количества сшивающего агента по отношению к количеству акриламида, проводили следующим образом. Вначале готовили исходный раствор мономеров и инициатора. В стакане на 200 мл в 76 мл воды растворяли 20 г акриламида (ПААм) в качестве мономерного составляющего, 1,34 г N,N'-метиленабисакриламида (BIS) в качестве сшивающего агента и 0,64 г персульфата аммония, который выполняет роль инициатора. После полного растворения компонентов смеси, раствор охлаждали на бане со льдом. Отдельно готовили раствор активатора радикальной полимеризации (0,6 г сульфита калия в 4 мл воды).

Для получения полимера в виде гранул в трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную термометром и механической мешалкой, заливали 250 мл толуола, применяемого в качестве дисперсионной среды. После охлаждения смеси мономеров и инициатора до 273-278 К, в нее приливали 1 г стабилизатора дисперсионной системы, в качестве которого применялся Span-80. Затем в смесь приливали раствор активатора, перемешивали в течение 10-15 с. и вливали в колбу с толуолом и интенсивно работающей мешалкой. Следили за тем, чтобы размер диспергированных капель был оптимальным. Температура реакционной смеси не превышала 313 К. Полимеризацию, сопровождающуюся перемешиванием, проводили в течение 2х часов. После этого, полимер многократно декантировали водой в стакане, отделяя таким образом от органической дисперсионной среды, затем промывали гексаном и помещали в воду. Полученный полиакриламидный гель представлял собой прозрачные гранулы диаметром $D = 0,2 - 2$ мм.

По этой же методике получали ПААм с 6% сшивки (ПААм-6). В этом случае в исходный раствор мономеров добавляли 2,68 г сшивающего агента. Кроме того, был синтезирован ПААм с 3% сшивкой, но из более (в 2 раза) разбавленного

раствора (ПААм-3р). Этот синтез проводили, растворяя исходные мономеры в удвоенном количестве воды. Результаты потенциометрического титрования показали отсутствие в полученных полимерах карбоксильных групп.

Методика изучения набухания гелей оптическим методом.

Использование в работе оптического метода [2,4] позволило с высокой точностью определять изменение размера гранул полимера, находящихся непосредственно в анализируемом растворе. Установка для проведения эксперимента (рис. 1) состоит из ячейки, микроскопа, цифрового фотоаппарата, персонального компьютера (ПК) с поддержкой USB и соединительного шнура для передачи данных в реальном времени с фотоаппарата на жесткий диск ПК. В качестве источника света в приборе используется сверхъяркий зеленый светодиод, установленный под предметным столиком микроскопа. Программная часть состоит из двух приложений для ПК: программы для получения изображения с фотоаппарата и программы обработки измерений, хранящейся в графическом файле.

Отобранные гранулы полимера сферической формы (обычно 5 штук), находящиеся в равновесии с водой, помещали каждую в свою ячейку и заливали водой. Выдерживали гранулы в растворе в течение 1 часа. Затем планшет с ячейками накрывали покровным стеклом и устанавливали на предметном столике микроскопа так, чтобы изображение измеряемой гранулы находилось в центре экрана цифрового фотоаппарата. Точность определения размера гранулы зависит от качества изображения (резкости, выдержки и яркости), которые устанавливали вручную. При этом разброс результатов, который в основном определяет ошибку, не превышал 0,3%. Полученный снимок сохраняли на жестком диске ПК. Объем гранулы определяли с помощью установленной в ПК программы. Его вычисляли на основании измерения площади изображения гранулы на дисплее цифрового фотоаппарата.

После окончания измерений из ячеек удаляли воду и заливали гранулы раствором электролита известной концентрации. Выдерживали гранулы в растворе до установления равновесия между гранулой и раствором исследуемого электролита и затем проводили новые измерения. Для сопоставления результатов, полученных на гранулах разного исходного размера, использовали их относительные объемы:

$$V_{\text{отн}} = V_i / V_0$$

где: V_i – объем гранулы в растворе i -ой концентрации; V_0 – объем гранулы в воде.

Получаемые значения не зависят от исходных размеров гранул, и их можно сравнивать между собой. Результаты расчетов заносили в таблицы, которые вошли в базу данных прибора.

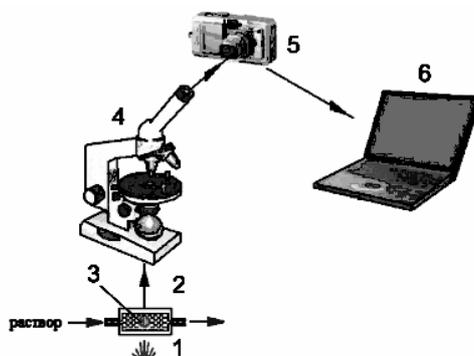


Рис. 1. Схема прибора: 1 – источник света; 2 – ячейка; 3 – гранула; 4 – микроскоп; 5 – цифровой фотоаппарат; 6 – компьютер

Методика изучения кинетики набухания оптическим методом.

Эксперимент проводили с использованием прибора, описанного выше. Гранулу полиакриламидного геля предварительно приводили в равновесие с водой и измеряли ее объем. Затем заливали раствором сахарозы известной концентрации и измеряли в нем объем гранулы каждую минуту в течение часа. После этого гранулу, приведенную в равновесие с раствором сахарозы, переносили в ячейку с водой и также измеряли ее объем каждую минуту в течение часа. Для эксперимента были отобраны гранулы, диаметр которых в воде был около 1 мм.

Обсуждение результатов

Изучение геля ПААм оптическим методом

На начальном этапе работы проводили исследование кинетики установления равновесия между внешним раствором и гранулой полиакриламидного геля. В качестве растворенного НМС была выбрана сахароза. Использование такого объекта, имеющего достаточно большой размер молекулы, позволило установить время, необходимое для приведения гранул в равновесие с растворами НМС. Результаты исследования скорости набухания геля ПАА в растворах сахарозы приведены на рис. 2, 3.

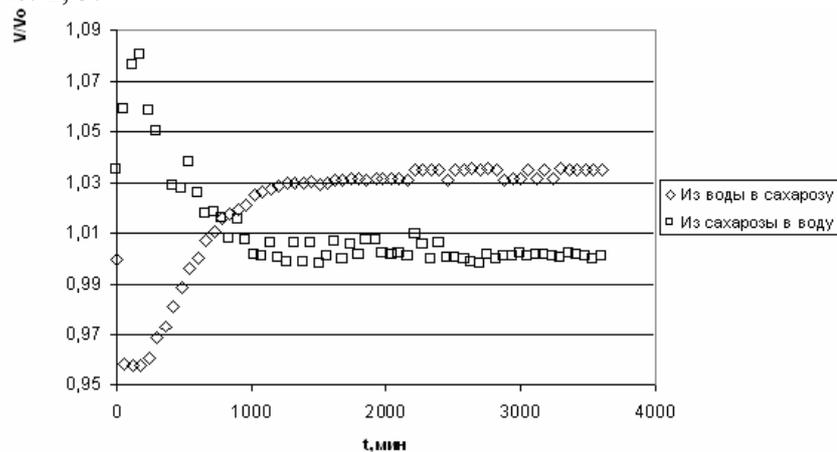


Рис. 2. Кинетика набухания ПАА в 0.25н растворе сахарозы

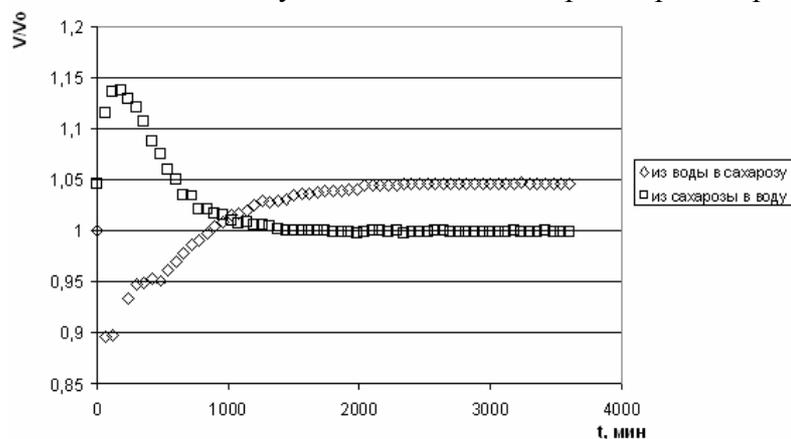


Рис. 3 Кинетика набухания ПАА в 0.5 н растворе сахарозы

Из них следует, что для установления равновесной степени набухания гранулы в растворе требуется порядка 30-35 минут, т.к. при этом времени относительный объем гранулы выходит на плато. Полученный результат учитывали при проведении дальнейших экспериментов. Следует обратить внимание на интересную форму зависимости набухания гранул от времени. Хорошо видно, что вначале объем гранулы скачком изменяется, а затем плавно приходит к равновесному значению.

На следующем этапе было изучено влияние концентрации раствора сахарозы и сшивки ПААм на степень набухания геля ПААм в растворах сахарозы. Было проведено измерение изменения относительного объема гранул в растворах сахарозы различной концентрации для ПААм-3 и для ПААм-6. Результаты проведенных измерений приведены на рис. 4.

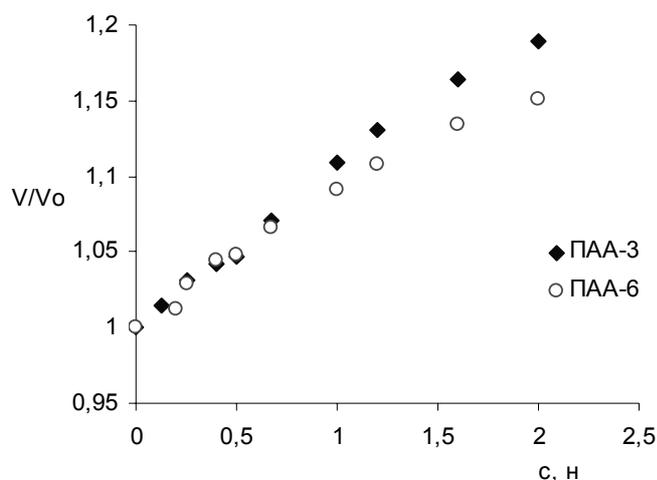


Рис. 4. Изменение равновесных значений относительного объема гранул ПААм геля с 3% и 6% сшивки в зависимости от концентрации раствора сахарозы

Нетрудно заметить, что в растворах этого НМС относительный объем гранул всегда больше, чем в чистой воде. Вероятно, это связано с тем, что спиртовые группы сахарозы способны образовывать водородные связи с амидными группами полимера. Это становится возможным за счет перераспределения электронной плотности и образования частичного положительного заряда на атоме азота, как это показано на рис. 5. Проникая внутрь гранулы, молекула сахарозы не только образует водородные связи, но и несет с собой молекулы воды, т.к. является гидратированной.

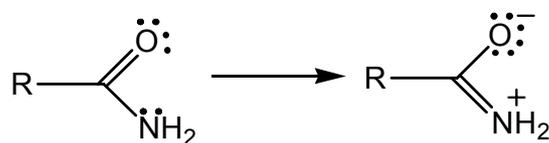


Рис. 5. Мезомерное строение ПААм

Кроме того, полученные результаты свидетельствуют о том, что гель ПААм-3 набухает в концентрированных растворах сахарозы сильнее, чем гель ПААм-6. Для измерений, проводимых оптическим методом, лучшие результаты дают образцы, имеющие наибольшую разницу в объемах гранул в растворе, поэтому в качестве объекта дальнейшего исследования была выбрана именно эта модификация полимера.

В растворах электролитов гель ПААм ведет себя иначе. В этом случае достаточно четко прослеживается влияние на степень набухания геля как природы катиона, так и природы аниона растворенного вещества. Зависимости относительного объема гранул ПААм-3 от концентрации раствора для некоторых электролитов представлены на рис. 6. В экспериментах были использованы растворы электролитов, значения концентраций и активностей воды в которых приведены в табл. 1.

Таблица 1. Концентрации и активности растворов низкомолекулярных соединений, выбранных для проведения оптических экспериментов

Растворы							
NaCl							
C, н	0,04	0,13	0,25	0,50	1,01	2,01	4,03
a_w	1,00	0,99	0,99	0,98	0,97	0,93	0,83
Na ₂ SO ₄							
C, н	0,08	0,16	0,31	0,62	1,25	2,5	-
a_w	0,998	0,996	0,993	0,988	0,977	0,957	-
NH ₄ Cl							
C, н	0,13	0,32	0,95	1,59	2,22	3,17	-
a_w	0,99	0,99	0,97	0,95	0,92	0,88	-
(NH ₄) ₂ SO ₄							
C, н	0,13	0,30	0,90	1,50	2,10	3,00	-
a_w	0,995	0,992	0,983	0,973	0,962	0,944	-
Сахароза							
C, н	0,12	0,25	0,50	0,67	1,00	1,60	2,00

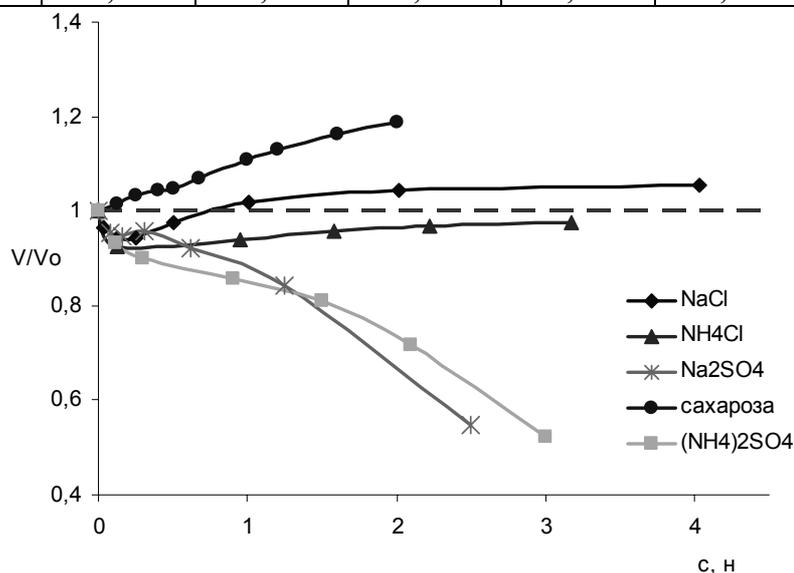


Рис. 6. Влияние концентрации раствора на изменение относительного объема гранул ПААм-3 в растворах различных низкомолекулярных соединений

Из результатов, приведенных на рис. 6, видно, что как природа, так и концентрация растворенного вещества влияют на поведение полиакриламидного геля, причем по-разному. Существует несколько причин, по которым может наблюдаться такое влияние. Перечислим некоторые из них. Во-первых, это изменение активности воды в растворе электролита по сравнению с чистой водой.

Во-вторых, это взаимодействие полимера с растворенными веществами, в результате которого, в зависимости от природы растворенного вещества, могут как разрываться водородные связи между полимерными цепями, так и образовываться новые между полимером и растворенным веществом. Количество таких связей зависит от природы и концентрации растворенного вещества и влияет на степень набухания геля.

Из результатов, приведенных на рис. 6, видно, что в растворах сахарозы увеличение ее концентрации приводит к увеличению числа разорванных водородных связей между полимерными цепями и, соответственно, к увеличению степени набухания геля. Сравнение влияния на объем геля ионов Na^+ и NH_4^+ говорит о том, что на разрыв водородных связей большее влияние оказывают ионы Na^+ . Что касается анионов, то известно [5], что SO_4^{2-} - группы способны образовывать водородные мостики между OH - группами органических молекул. Вероятно, это и приводит к тому, что в растворах сульфатов степень набухания геля ПААм заметно ниже, чем в растворах хлоридов. Однако, для того, чтобы точно установить, которая их причин вносит более весомый вклад, необходимо провести еще серию экспериментов.

Заключение

В работе приведена методика синтеза гранулированного сшитого ПААм. Оптическим методом исследованы некоторые свойства гелей этого полимера.

Изучена кинетика набухания геля ПААм в растворах сахарозы. Установлено, что этот процесс имеет сложный характер, что подтверждается экспериментальной зависимостью степени набухания полимера от времени. Не исключено, что такое протекание процесса связано с различием в вязкостях воды и растворов сахарозы, однако этот вывод требует дополнительной проверки. Исследовано влияние количества сшивающего агента на степень набухания геля ПААм в растворах сахарозы. Установлено, что, как и для других сшитых полимеров, увеличение количества сшивающего агента приводит уменьшению степени набухания в растворах одинакового состава. Кроме того, в работе изучено влияние природы и концентрации некоторых низкомолекулярных соединений на степень набухания геля ПААм. Показано, что на эту величину оказывает влияние как природа катиона, так и природа аниона. Однако и этот вопрос требует более глубокого исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой научно-технической программы – грант 2006-РП-112.0/001/0052 и РФФИ – грант 05-03-32297.

Список литературы

1. Островский В.Е., Кадышев Е.А. Использование данных о системе ПАА-вода для анализа структуры равновесно обводненной дезоксирибонуклеиновой кислоты. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 7. С. 1242-1252.
2. Куренков В.Ф. Водорастворимые полимеры акриламида. // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 5. С. 48-53

3.Ферапонтов Н.Б., Рубин Ф.Ф., Ковалева С.С. Безреагентный способ определения содержания компонентов в растворе и устройство для его осуществления.// Патент РФ № 228250. 29 апреля 2005 г. БИ № 24. 27 августа 2006 г.

4.Ферапонтов Н.Б., Ковалева С.С., Рубин Ф.Ф. Определение природы и концентрации растворенных веществ методом набухающей гранулы// Журн. аналит. химии. 2007. Т.62. №10. С.1028-1033.

5.Aquilanti V., Cappelletti D., Pirani F. Range and strength of interatomic forces: dispersion and induction contributions to the bonds of dications and of ionic molecules.// Chemical Physics. 1996. V. 209. P. 299-311.

Кавалерская Наталья Евгеньевна – аспирант, химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, тел.: (495) 939-40-19

Ферапонтов Николай Борисович – Ведущий научный сотрудник, д.х.н., химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Kavalerskaya Natalya E – Postgraduate student, Chemistry Department, Moscow State University, Moscow e-mail: nattrii@rambler.ru

Ferapontov Nikolay B. – Leading researcher, Doctor of Science, Moscow State University, Chemistry Department, Moscow